

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)(51) Internationale Patentklassifikation<sup>6</sup> :

C11D 7/50, 7/26

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/32963

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

12. September 1997 (12.09.97)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP97/01192

(22) Internationales Anmeldedatum:

10. März 1997 (10.03.97)

(30) Prioritätsdaten:

196 09.119.5

8. März 1996 (08.03.96)

DE

08/705,237

30. August 1996 (30.08.96)

US

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): DR. O.K.  
WACK CHEMIE GMBH [DE/DE]; Bunsenstrasse 6, D-  
85053 Ingolstadt (DE).(71)(72) Anmelder und Erfinder: WACK, Oskar, K. [DE/DE];  
Bunsenstrasse 6, D-85053 Ingolstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HANEK, Martin [DE/DE];  
Kettelerstrasse 1, D-91161 Hilpoltstein (DE). LESSMANN,  
Karsten [DE/DE]; Lindenstrasse 28, D-85283 Wolnzach  
(DE).(74) Anwalt: BARSKE, Heiko; Blumbach, Kramer & Partner,  
Radeckestrasse 43, D-81245 München (DE).(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, US, europäisches Patent  
(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE).

## Veröffentlicht

*Mit internationalem Recherchenbericht.**Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen  
Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen  
eintreffen.*

(54) Title: METHOD OF CLEANING OBJECTS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM REINIGEN VON GEGENSTÄNDEN

## (57) Abstract

The invention concerns a method of cleaning objects, according to which vapours produced by heating a liquid which has cleaning activity are brought into contact with the objects to be cleaned. The method is characterized in that an azeotropic preparation in the form of a mixture of water and at least one further component having molecules with hydrophilic and lipophilic groups is used as the liquid having cleaning activity. The further component(s) and the water form an azeotrope during the phase transition from the liquid to the vapour phase.

## (57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reinigen von Gegenständen, bei welchem ein durch Erwärmen einer reinigungsaktiven Flüssigkeit hergestellter Dampf mit den zu reinigenden Gegenständen in Berührung gebracht wird, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man als reinigungsaktive Flüssigkeit eine azeotrope Zubereitung in Form einer Mischung aus Wasser und wenigstens einer weiteren Komponente mit Molekülen mit hydrophilen und lipophilen Gruppen verwendet, wobei die weitere(n) Komponente(n) und das Wasser beim Phasenübergang flüssige Phase/Dampfphase ein Azeotrop bilden.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

---

## Verfahren zum Reinigen von Gegenständen

---

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reinigen von Gegenständen und Materialien aus Metall, Glas, Keramik Kunststoff(en) oder Verbundstoffen hieraus oder Textilien.

Reinigungsverfahren, bei denen ein durch Erwärmen einer reinigungsaktiven Flüssigkeit hergestellter Dampf mit den zu reinigenden Gegenständen in Berührung gebracht wird, finden Anwendung bei der Reinigung unterschiedlichster Gegenstände wie metallischer Gegenstände, industriell gefertigter Gegenstände, wie gedruckter Leiterplatten, Kleidungsstücke usw. von unerwünschten Verunreinigungen wie Fetten, Läpp- und Polierpasten, Lötpasten, Klebern, Mischungen aus anorganischem (beispielsweise salzartigem) und organischem (beispielsweise aus Fettrückständen bestehendem) Schmutz usw.. Typischerweise wurden bis vor kurzem für derartige Reinigungsaufgaben chlorierte Kohlenwasserstoffe eingesetzt. Diese sind inzwischen wegen ihres Mangels an Umweltverträglichkeit, insbesondere wegen ihres Ozon-Abbaupotentials, ihrer Kanzerogenität und ihrer toxischen Wirkung verboten oder zumindest nur noch unter sehr strengen Auflagen einsetzbar. Ein Vorteil der Verwendung chlorierter Kohlenwasserstoffe lag darin, daß sie bei üblicherweise auftretenden Temperaturen keinen Flammpunkt haben. Wegen der obigen Nachteile wurden sie ersetzt durch andere Kohlenwasserstoffe oder Lösungsmittel wie Polypropylenglykolether, Alkohole, Aceton usw.. Diese haben einen Flammpunkt im Bereich normalerweise auftretender Temperaturen und sind somit entzündungsgefährdet. Weiter weisen sie einen Nachteil dahingehend auf, daß sie Pigmentschmutz oder Schmutz mit ionischen Salzen kaum entfernen, da diese Lösungsmittel Pigmente bzw. Salze aufgrund von deren ionischem Charakter nur sehr schlecht lösen.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein gattungsgemäßes Reinigungsverfahren derart weiterzubilden, daß es unter Erzielung einer guten Reinigungswirkung in umweltverträglicher Weise durchführbar ist.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung lag darin, ein neues Reinigungsverfahren bereitzustellen, mit dem Mischungen aus anorganischem und organischem Schmutz gleichzeitig in effizienter Weise beseitigt werden können. Eine weitere Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein Verfahren zum Reinigen von Gegenständen und Materialien aus Metall bereitzustellen, das schonender arbeitet als bisher bekannte Verfahren.

Die vorstehend genannten Aufgaben werden mit einem Verfahren mit Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Ausbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens finden sich in den Patentansprüchen 2 bis 19.

Erfindungsgemäß als reinigungsaktive Flüssigkeiten verwendbare azeotrope Zubereitungen haben zunächst den Vorteil, daß ihre flüssige Phase wegen des Wasseranteils Pigmentschmutz und Schmutz mit ionischen Komponenten, beispielsweise Salzen, gut löst, wenn die als reinigungsaktive Flüssigkeit verwendete azeotrope Zubereitung in flüssigem Zustand mit den zu reinigenden Gegenständen in Berührung kommt. Die lipophile Gruppen enthaltenden Moleküle der wenigstens einen weiteren Komponente, die vorzugsweise an sich bei Umgebungsbedingungen oder bei niedrigen Behandlungstemperaturen ebenfalls eine Flüssigkeit ist, sorgen für gutes Fettlösevermögen der azeotropen Zubereitung.

Wenn die als reinigungsaktive Flüssigkeit verwendete azeotrope Zubereitung erwärmt wird, gehen wegen ihres azeotropen Charakters (wegen der Definition von "Azeotrop": siehe Römpps Chemie Lexikon, 9. Auflage (1989), Seite 323) sowohl Wasser als auch die weitere(n) Komponente(n) in einer dem speziellen Azeotrop entsprechenden Zusammensetzung in die Dampfphase über. Bei Kontakt zwischen dem Dampf der azeotropen Zubereitung und den zu reinigenden Gegenständen erfolgt eine zuverlässige Reinigung und "Spülung" aller durch den Reinigungsvorgang entfernten Verschmutzungen der zu reinigenden Gegenstände.

Besonders vorteilhaft ist, daß der Dampf wegen seines hohen Wassergehalts nicht brennbar ist. Diesbezügliche Schutzmaßnahmen in einer zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Einsatz kommenden Vorrichtung sind überflüssig. Der Flammpunkt der Dampfes, sofern ein solcher überhaupt existiert, liegt oberhalb der bei einem derartigen Reinigungsverfahren normalerweise auftretenden Temperaturen, zumindest jedoch über der Siedetemperatur der Flüssigkeit und vorteilhafterweise über etwa 200 °C. Ein über 200 °C liegender Flammpunkt ist deswegen von besonderem Vorteil, weil die bei der Durchführung des Reinigungsverfahrens zu treffenden Schutzmaßnahmen weniger umfangreich sind als bei Verwendung von reinigungsaktiven Flüssigkeiten mit niedrigeren Flammpunkten. Die zumindest in einem Teil des erfindungsgemäßen Verfahrens in Dampfform vorliegende azeotrope Zubereitung kann entweder an den zu reinigenden Gegenständen oder durch Absenken der Temperatur zur flüssigen Phase kondensiert werden, so daß aufwendige Maßnahmen zum Schutz der die Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens umgebenden Atmosphäre, wie sie bei herkömmlichen Verfahren erforderlich sind, weitestgehend unterbleiben können.

Ein zusätzlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt somit darin, daß die als reinigungsaktive Flüssigkeit verwendete azeotrope Zubereitung wegen ihrer weitestgehenden Rückkondensation kaum verbraucht wird. Es kann also ein geschlossener Kreislauf geschaffen werden, bei dem die als reinigungsaktive Flüssigkeit verwendete azeotrope Zubereitung gar nicht oder nur in vernachlässigbar geringen Mengen aufgefüllt werden muß. Dies wird zusätzlich dadurch unterstützt, daß die erfindungsgemäß als reinigungsaktive Flüssigkeit eingesetzte azeotrope Zubereitung frei von Tensiden sein kann, die sich bei einer Filtration der reinigungsaktiven Flüssigkeit zur Schmutzabscheidung in herkömmlichen Verfahren auf der Filteroberfläche absetzen und bei konventionell verwendeten Lösungen ein Nachschärfen erfordern.

Überraschenderweise werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auch komplexe Schmutzarten wie eingetrocknete Körperflüssigkeiten oder andere, im Alltagsgebrauch auftretende Verschmutzungen, durch Niederschlag von Regen oder Schnee entstandener Schmutz usw. zuverlässig von den zu reinigenden Gegenständen beseitigt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist nicht auf geschlossene Systeme beschränkt. Es kann beispielsweise auch in Form einer offenen Dampfstrahlreinigung durchgeführt werden.

Bei der Auswahl der erfindungsgemäßen, als reinigungsaktive Flüssigkeit verwendeten azeotropen Zubereitungen bzw. der darin enthaltenen weiteren Komponente(n) mit Molekülen mit hydrophilen (z.B. -OH, -NH<sub>2</sub>, -C-O-C-, -C(=O)-C-, -C(=O)-O usw.) Gruppen und lipophilen (z.B. CH<sub>2</sub>-Ketten oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl- usw.) Gruppen stehen neben der guten Reinigungskraft folgende Kriterien im Vordergrund: Der Wassergehalt des Azeotrops aus Wasser und weiterer Komponente bzw. weiteren Komponenten muß so groß sein, daß kein Flammpunkt vorhanden ist bzw. der Dampf nicht brennbar ist. Die Flüssigkeit und der daraus durch Erhitzen gebildete Dampf dürfen weder toxisch sein noch ein Ozon-Abbaupotential haben, noch dürfen sie eine Wassergefährdung auslösen, wenn die Zubereitung versehentlich in die Umgebung gelangt. Es sind wasserlösliche, homogene Azeotrope bildende Komponenten oder auch wasserunlösliche, heterogene Azeotrope bildende Komponenten geeignet.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfaßt das erfindungsgemäße Verfahren zum Reinigen von Gegenständen die Schritte, daß man

- eine azeotrope Zubereitung aus Wasser und wenigstens einer Komponente mit Molekülen mit hydrophilen und lipophilen Gruppen in einem Gewichtsverhältnis (Komponente(n) mit hydrophilen und lipophilen Gruppen) : Wasser von 0,05 bis 99,95 : 99,95 bis 0,05 bildet;
- die zu reinigenden Gegenstände wenigstens einmal mit der azeotropen Zubereitung in Kontakt bringt und die flüssige azeotrope Zubereitung einschließlich damit entfernter Verunreinigungen von den zu reinigenden Gegenständen ablaufen läßt;
- Reste der azeotropen Zubereitung auf bzw. in den zu reinigenden Gegenständen durch Verdampfen entfernt; und
- den Dampf der azeotropen Zubereitung kondensiert und die durch Kondensation zurückgewonnene azeotrope Zubereitung für einen erneuten Reinigungsschritt verwendet.

Dabei entspricht es einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, die zu reinigenden Gegenstände wenigstens einmal mit einem Dampf der azeotropen Zubereitung in Kontakt zu bringen und während der Dauer des Kontakts den Dampf der azeotropen Zubereitung an den zu reinigenden Gegenständen kondensieren zu lassen. Beispielsweise können die zu reinigenden Gegenstände zuerst einmal oder mehrere Male mit der flüssigen azeotropen Zubereitung in Kontakt gebracht werden, beispielsweise durch Eintauchen, Besprühen, Berieseln oder vergleichbare, an sich aus dem Stand der Technik bekannte Verfahren des Beaufschlagens mit einer Flüssigkeit. Danach können die zu reinigenden Gegenstände mit der azeotropen Zubereitung in Form ihres Dampfes einmal oder auch mehrmals in Kontakt gebracht werden. Dabei kondensiert regelmäßig der Dampf der azeotropen Zubereitung an den zu reinigenden Gegenständen und reißt bei Abfließen Reste von den zu reinigenden Gegenständen entfernten Verunreinigungen mit. Alternativ dazu kann jedoch das erfindungsgemäße Verfahren in der Weise durchgeführt werden, daß man die zu reinigenden Gegenstände gleich wenigstens einmal, bevorzugt jedoch mehrmals, mit einem Dampf der azeotropen Zubereitung in Kontakt bringt. Auch dabei kondensiert der Dampf während der Dauer des Kontakts an den zu reinigenden Gegenständen und entfernt dabei die Verunreinigungen.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird eine azeotrope Zubereitung aus Wasser und wenigstens einer Komponente mit Molekülen mit hydrophilen und lipophilen Gruppen verwendet, in der das Gewichtsverhältnis (Komponente(n) mit hydrophilen und lipophilen Gruppen) : Wasser im Bereich von 1,0 bis 35,0 : 99,0 bis 65,0 liegt, noch mehr bevorzugt im Bereich von 4,0 bis 15,0 : 96,0 bis 85,0 liegt.

Es entspricht einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß man als reinigungsaktive Flüssigkeit eine azeotrope Zubereitung in Form einer Mischung aus Wasser und wenigstens einer weiteren Komponente mit Molekülen mit hydrophilen und lipophilen Gruppen verwendet, wobei die weitere(n) Komponente(n) und das Wasser beim Phasenübergang flüssige Phase/Dampfphase ein Azeotrop bilden und das Azeotrop ein Azeotrop mit Mischungslücke bei einer Temperatur zwischen 0 °C und der Temperatur des

Phasenübergangs flüssige Phase/Dampfphase bei Normaldruck ist. Überraschend wurde nämlich gefunden, daß Azeotrope mit Mischungslücken besonders vorteilhafte Reinigungseigenschaften aufweisen. Besonders bevorzugt wird ein Azeotrop mit einer Mischungslücke bei einer Temperatur im Bereich von 20 °C und 110 °C bei Normaldruck verwendet.

Unter dem Term "bei Normaldruck" wird in der Beschreibung und in den Patentansprüchen ein Atmosphärendruck (etwa 1 atm; etwa  $10^5$  Pa) verstanden.

Ohne an dieser Stelle auf eine theoretische Deutung der Erfindung festgelegt zu werden, wurde gefunden, daß azeotrope Zubereitungen, die als reinigungsaktive Flüssigkeit in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden können, bei niedrigen Temperaturen von beispielsweise 20 bis 25 °C klar sind. Mit anderen Worten: Die Komponenten sind vollständig ineinander gelöst. Bei jeder Temperatur stellen sich definierte Verhältnisse der Zusammensetzung der Komponenten in der Mischphase ein. Die bei erhöhter Temperatur getrennt vorliegenden Phasen lassen sich durch geeignete Verfahrensschritte, bevorzugt beispielsweise durch Beschallen mit Ultraschall, durch intensives Bewegen beim Umpumpen oder Durchrühren usw., in eine milchig aussehende Emulsion überführen. Diese Emulsion weist diskontinuierliche Tröpfchen der organischen Komponente(n) in einer kontinuierlichen wäßrigen Phase auf. Die Emulsion weist ein ausgezeichnetes Fettlösevermögen aufgrund ihres Gehalts an organischen Komponenten (mit Molekülen mit lipophilen Gruppen) auf, löst jedoch aufgrund der kontinuierlichen Wasserphase auch wasserlösliche, z.B. ionische, Verunreinigungen, beispielsweise Salze. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur der azeotropen Zubereitung geht diese in die Dampfphase über, in der die Komponenten in der speziellen, für das jeweilige Azeotrop typischen Zusammensetzung vorliegen. Bei Kondensieren durchwandert die azeotrope Zubereitung erneut die Mischungslücke; an den zu reinigenden Gegenständen kondensierender Dampf der azeotropen Zubereitung liegt also erneut in Form der Emulsion vor, die exzellente Löse-Eigenschaften sowohl für fettartige als auch für ionische Verunreinigungen aufweist.



Im Hinblick auf die oben genannten Kriterien sind einige organische Komponenten, die homogene Azeotrope mit Wasser bilden, zum Einsatz als organische Komponenten in den azeotropen Zubereitungen bevorzugt, die zur Durchführung des Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Wie für Fachleute in diesem technischen Bereich leicht erkennbar, ist die Erfindung jedoch nicht auf die bevorzugten, Azeotrope bildenden Verbindungen beschränkt.

Die bevorzugten Verbindungen können am besten durch die folgende allgemeine Formel beschrieben werden



worin

- $R^1$  und  $R^3$  jeweils unabhängig voneinander stehen für H; geradkettige oder verzweigte gesättigte oder ungesättigte  $C_1$ - bis  $C_{18}$ - Alkylgruppen, in denen eine oder mehrere nicht benachbarte  $-CH_2$ -Gruppen durch  $-O-$  ersetzt sein können; gesättigte oder ungesättigte cyclische  $C_1$ - bis  $C_8$ - Alkylgruppen, in denen eine oder mehrere nicht benachbarte  $-CH_2$ -Gruppen durch  $-O-$  ersetzt sein können; Hydroxy;  $C_1$ - bis  $C_8$ - Alkoxy; Amino, worin ein oder beide Wasserstoff(e) durch  $C_1$ - bis  $C_8$ - Alkylgruppen ersetzt sein können; und
- X steht für  $-O-$ ;  $-C(=O)-$ ;  $-C(=O)-O-$ ;  $-NH-$ ;  $-NR^1-$ ;  $-N(-OH)-$ ; geradkettige oder verzweigte  $-(C_1 \text{ bis } C_8)\text{-Alkylengruppen}$ , in denen eine oder mehrere nicht benachbarte  $-CH_2$ -Gruppen durch  $-O-$  ersetzt sein können; und n für ganze Zahlen von 1, 2, 3, etc. steht.

Mit anderen Worten: Die organischen Komponenten der azeotropen Zubereitungen, die im dem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, können gewählt werden aus organischen Verbindungen, die zu den Gruppen Alkohole, Glykole, Amine, Ether, Glykoether, Ester, Ketone und Aminoalkohole sowie N-Heterocyclen oder organischen Säuren gehören.

In einer besonders bevorzugten Verfahrensweise werden Verbindungen der oben angegebenen allgemeinen Formel als organische Komponente(n) der azeotropen Zubereitung oder als weitere organische Komponente(n) verwendet, in denen  $R^1$  und  $R^3$  jeweils unabhängig voneinander stehen für gesättigte oder ungesättigte  $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkylgruppen, noch mehr bevorzugt für gesättigte oder ungesättigte  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkylgruppen, in denen eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppe(n) durch -O- ersetzt sein können, für Hydroxy, für  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkoxy und für unsubstituierte oder mit Alkylgruppen substituierte Aminogruppen; und/oder X steht für -O-; -C(=O)-; -C(=O)-O-; -NH-; -NR<sup>1</sup>-; -N(-OH)-; -OCH(R<sup>2</sup>)-CH<sub>2</sub>- (worin R<sup>2</sup> für H oder Methyl steht); und n für 1 oder 2 steht.

Spezielle Beispiele der durch  $R^1$  und  $R^3$  wiedergegebenen Gruppen sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, i-Butyl, tert-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Octyl, Furfuryl-2, Tetrahydrofuryl-2, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy und Propoxy. Spezielle Beispiele der durch X wiedergegebenen Gruppen sind -O-; -C(=O)-; -C(=O)-O-; -NH-; -NR<sup>1</sup>-; -N(-OH)-; Ethylenoxy und Propylenoxy.

Noch mehr bevorzugte Verfahren gemäß der Erfindung nutzen Verbindungen der oben angegebenen allgemeinen Formel als organische Komponente(n) der azeotropen Zubereitungen oder als weitere organische Komponente(n), die gewählt sind aus der Gruppe

- ( $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkyl) - C(=O)-O - ( $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkyl);
- ( $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkyl) - O - ( $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkyl);
- ( $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkyl) - C(=O) - ( $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkyl);
- ( $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkyl) - [N - (H oder  $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkyl) (H oder  $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkyl)];
- HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>1, 2, ... etc.</sub> - [NH<sub>2</sub> oder NH( $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkyl) oder N( $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkyl)<sub>2</sub>];
- H - [O - CH(H oder CH<sub>3</sub>) - CH<sub>2</sub>]<sub>1, 2, ... etc.</sub> - OH; und
- (H oder  $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkyl) - [O - CH(H oder CH<sub>3</sub>) - CH<sub>2</sub>]<sub>1, 2, ... etc.</sub> - [OH oder O( $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkyl)].

Spezielle Beispiele organischer Komponenten, die allein oder in Gruppen von mehreren der genannten Verbindungen gemeinsam in azeotropen Zubereitungen der reinigungsaktiven

Flüssigkeit verwendet werden können, sind gewählt aus Propylenglykolether; Dipropylglykolmonomethylether; Dipropylglykolmono-n-propylether; Tripropylglykolmonomethylether; 3-Methoxy-3-methylbutanol; Furfurylalkohol; Tetrahydrofurfurylalkohol; 1-Aminobutanol-2; Monoisopropanolamin; 2-Amino-2-methylpropanol-1; 2-Amino-2-methylpropandiol-1,3; 3-(Aminomethyl-)pyridin; Ethanolamin; Furfurylamin; Methyllactat; Isopropyllactat; Aminoacetaldehyddimethylacetal; 4-Aminomorpholin; 1-Methylimidazol; 1,2-Dimethylimidazol; 1-Vinylimidazol; 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO); 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en; und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en.

Es entspricht einer weiteren, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform, daß man der reinigungsaktiven Flüssigkeit für das erfindungsgemäße Verfahren wenigstens einen nicht selbständig verdampfenden Reinigungsverstärker zusetzt. Diese(r) sollte(n) bevorzugterweise mit der azeotropen Zubereitung destillieren. Derartige nicht selbständig verdampfende Reinigungsverstärker sind dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt und bedürfen daher an dieser Stelle keiner weiteren Aufzählung.

Ebenfalls bevorzugt ist es erfindungsgemäß, der reinigungsaktiven Flüssigkeit wenigstens ein Korrosionsschutz-Additiv zuzusetzen. Diese(s) sollte(n) bevorzugterweise mit der azeotropen Zubereitung destillieren. Derartige Korrosionsschutz-Additive sind besonders vorteilhaft, wenn Gegenstände aus Buntmetallen oder Leichtmetallen gereinigt werden sollen. Beispielsweise lassen sich Aluminiumteile hervorragend mit einer azeotropen Zubereitung reinigen, die 1-Methylimidazol umfaßt. Dieses fungiert als Inhibitor. Die Reinigung von Teilen aus Kupfer kann ebenfalls in vorteilhafter Weise mit 1-Methylimidazol umfassenden azeotropen Zubereitungen durchgeführt werden. Dabei wird eine Aufhellung der Oberfläche erzielt. Anstelle der vorstehend genannten Verbindung können auch andere Korrosionsschutz-Additive und -Inhibitoren zugesetzt werden, wie sie dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt sind.

Besonders bevorzugt, da zu exzellenten Reinigungsergebnissen führend, sind Verfahren zur Reinigung von Gegenständen gemäß der Erfindung, in denen man als reinigungsaktive Flüssigkeit

sigkeit eine azeotrope Zubereitung aus Wasser und einer organischen Komponente verwendet. Bevorzugt ist die organische Komponente in diesem Fall eine Verbindung, die gewählt ist aus der Gruppe Dipropylenglykolmonomethylether; Dipropylenglykolmono-n-propylether; Tripropylenglykolmonomethylether; 3-Methoxy-3-methylbutanol; Furfurylalkohol; Tetrahydrofurfurylalkohol; 1-Aminobutanol-2; Furfurylamin; Methyllactat und Isopropyllactat.

Die genannten Verbindungen gehören zu folgenden Gruppen von Verbindungen der allgemeinen Formel  $R^1 - [X]_n - R^3$

(A) Glykolether:

- organische Komponente Nr. 1: Dipropylenglykolmonomethylether  
 $R^1 = CH_3$ ;  $R^3 = OH$ ;  $X = OCH_2-CH(CH_3)-$ ;  $n = 2$ ;
- organische Komponente Nr. 2: Tripropylenglykolmonomethylether  
 $R^1 = CH_3$ ;  $R^3 = OH$ ;  $X = OCH_2-CH(CH_3)-$ ;  $n = 3$ ;
- organische Komponente Nr. 3: 3-Methoxy-3-methylbutanol  
 $R^1 = CH_3$ ;  $X = O-C(CH_3)_2-(CH_2)_2-$ ;  $n = 1$ ;
- organische Komponente Nr. 4: Dipropylenglykol-n-propylether  
 $R^1 = n-C_3H_7$ ;  $R^3 = OH$ ;  $X = OCH_2-CH(CH_3)-$ ;  $n = 2$ ;

(B) Alkohole:

- organische Komponente Nr. 5: Furfurylalkohol  
 $R^1 = \text{Furfuryl-2}$ ;  $X = O$ ;  $R^3 = H$ ;  $n = 1$ ;
- organische Komponente Nr. 5: Tetrahydrofurfurylalkohol  
 $R^1 = \text{Tetrahydrofurfuryl-2}$ ;  $X = O$ ;  $R^3 = H$ ;  $n = 1$ ;

(C) Amine:

- organische Komponente Nr. 7: 1-Aminobutanol-2  
 $R^1 = OH$ ;  $X = \text{sec-Butyl}$ ;  $R^3 = NH_2$ ;  $n = 1$ ;
- organische Komponente Nr. 8: Furfurylamin  
 $R^1 = \text{Furfuryl-2}$ ;  $X = -NH-$ ;  $R^3 = H$ ;  $n = 1$ ;

- organische Komponente Nr. 11: 2-Amino-2-methylpropanol-1  
 $R^1 = \text{CH}_3$ ;  $X = \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2\text{OH}$ ;  $R^3 = -\text{NH}_2$ ;  $n = 1$ ;
- organische Komponente Nr. 12: 2-Amino-2-methylpropandiol-1,3  
 $R^1 = \text{HOCH}_2$ ;  $X = \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2\text{OH}$ ;  $R^3 = -\text{NH}_2$ ;  $n = 1$ ;

(D) Ester:

- organische Komponente Nr. 9: Methylactat  
 $R^1 = \text{Hydroxyethyl}$ ;  $X = \text{C}(=\text{O})\text{O}-$ ;  $R^3 = \text{CH}_3$ ;  $n = 1$ ;
- organische Komponente Nr. 10: Isopropylactat  
 $R^1 = \text{Hydroxyethyl}$ ;  $X = \text{C}(=\text{O})\text{O}-$ ;  $R^3 = i\text{-C}_3\text{H}_7$ ;  $n = 1$ ;

In derartigen in dem erfindungsgemäßen Verfahren als reinigungsaktive Flüssigkeit zu verwendenden azeotropen Zubereitungen sind Wasser und eine organische Komponente in relativen Mengen von  $(100 - x)$  Gew.-% :  $x$  Gew.-% zugegen. Darin liegt  $x$  im Bereich von  $0 < x \leq 35$ , bevorzugt im Bereich  $3 \leq x \leq 25$ , besonders bevorzugt im Bereich  $4 \leq x \leq 15$ .

In einem weiteren bevorzugten Verfahren stellt man das Mischungsverhältnis von Wasser und der/den weiteren Komponente(n) in der azeotropen Zubereitung im wesentlichen auf das Verhältnis ein, das in dem Dampf zugegen ist, der aus der flüssigen azeotropen Zubereitung bei Erhitzen entsteht.

Gemäß einer weiteren, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform umfaßt das erfindungsgemäße Verfahren zum Reinigen von Gegenständen den Schritt, daß man als reinigungsaktive Flüssigkeit eine azeotrope Zubereitung aus Wasser und zwei organischen Komponenten verwendet. Besonders bevorzugt wird als reinigungsaktive Flüssigkeit eine azeotrope Zubereitung aus Wasser, Dipropylenglykolmono-n-propylether und einer weiteren organischen Komponente verwendet. Selbstverständlich können auch bei dieser Ausführungsform weitere Komponenten in der als reinigungsaktive Flüssigkeit verwendeten azeotropen Zubereitung enthalten sein, beispielsweise wenigstens ein nicht selbständig verdampfender, besonders be-

vorzuzug mit der azeotropen Zubereitung destillierender Reinigungsverstärker, wie er als solcher aus dem Stand der Technik bekannt ist und bereits oben angesprochen wurde, und/oder wenigstens ein (besonders bevorzugt mit der azeotropen Zubereitung destillierendes) Korrosionsschutz-Additiv bzw. Korrosionsschutz-Inhibitor, wie es/er ebenfalls als solches bzw. solcher aus dem Stand der Technik bekannt ist und oben bereits angesprochen wurde.

Gemäß dieser bevorzugten Ausführungsform verwendet man besonders bevorzugt als weitere organische Komponente eine Verbindung aus der Gruppe 1-Aminobutan-2-ol; Monoisopropanolamin; 2-Amino-2-methylpropan-1-ol; 2-Amino-2-methylpropan-1,3-diol; 3-(Aminomethyl)-pyridin; Ethanolamin; Aminoacetaldehyddimethylacetal; 4-Aminomorpholin; 1-Methylimidazol; 1,2-Dimethylimidazol; 1-Vinylimidazol; 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO); 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en; und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en.

Die genannten organischen Verbindungen können allein oder in Kombination miteinander verwendet werden.

Ebenfalls besonders bevorzugt ist, daß man eine weitere organische Komponente aus der Gruppe Essigsäure, Hydroxyessigsäure, Ameisensäure und Buttersäure verwendet. Auch die genannten Säuren können allein oder in Kombination miteinander oder mit anderen, beispielsweise den vorstehend genannten, organischen Komponenten verwendet werden.

Gemäß der vorstehend beschriebenen bevorzugten Ausführungsform verwendet man als Reinigungsaktive Flüssigkeit eine azeotrope Zubereitung aus Wasser, einem Glykolether (bevorzugt Dipropylenglykolmono-n-propylether) und einer weiteren organischen Komponente in relativen Mengen von 90 Gew.-% : (10 - y) Gew.-% : y Gew.-%, worin y im Bereich von  $0 < y \leq 5$  liegt, besonders bevorzugt im Bereich von  $0 < y \leq 2$ .

Eine Vorrichtung, in der das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann, ist in der beigefügten Figur schematisch dargestellt: Ein Vorratstank 2 mit einer Abscheidekammer 4 und einer Überlaufkammer 6 ist über eine Speisepumpe 8 und eine Heizvorrichtung 10 an

eine Reinigungsvorrichtung 12 angeschlossen. Das Innere der in ihrem Aufbau an sich bekannten Reinigungsvorrichtung, welche Reinigungsdüsen, einen umlaufenden Korb usw. enthalten kann, ist im in der Figur dargestellten Beispiel an ein Druckausgleichsgefäß 14 angeschlossen, das jedoch nicht funktionswesentlich ist.

Vom Boden der Reinigungsvorrichtung 12 führt eine Leitung zu einer Filtervorrichtung 16. Die Filtervorrichtung 16 ist über eine Leitung mit einer Förderpumpe 18 an die Oberseite der Abscheidekammer 4 angeschlossen. Eine weitere Leitung führt von der Filtervorrichtung 16 über eine Vakuumpumpe 20 durch einen Kondensator 22 und einen Kühler 24 zurück zur Abscheidekammer 4.

Weiter führt von der Überlaufkammer 6 eine Leitung über eine Förderpumpe 26 durch einen Wärmetauscher 28 in eine Destillationsvorrichtung 30 und von dort in die Reinigungsvorrichtung 12 oder zurück in den Vorratstank 2.

In den Vorratstank 2 führt eine Speiseleitung 32 zum Beschicken des Vorratstanks 2 mit reinigungsaktiver Flüssigkeit. Der Vorratstank 2 enthält weiter eine nicht dargestellte Vorrichtung zum Abziehen von Schlamm, der sich in der Abscheidekammer 4 absetzt.

In die normalerweise dicht verschlossene Reinigungsvorrichtung 12 führt eine Belüftungsleitung 34.

Der Aufbau der einzelnen Bauelemente der beschriebenen Reinigungsvorrichtung 12 sowie (eine nicht dargestellte) elektrische Ansteuerung der einzelnen Baugruppen sind an sich bekannt und werden daher nicht näher beschrieben.

Die Funktion der beschriebenen Vorrichtung ist die folgende: Nach Beschicken der Reinigungsvorrichtung 12 mit zu reinigendem Gut erfolgt in einer beispielhaften, jedoch nicht beschränkenden Ausführungsform zunächst eine Flüssigkeitsreinigung, bei der die Speisepumpe 8 in Betrieb gesetzt ist und reinigungsaktive Flüssigkeit, die in der Heizvorrichtung 10 ge-

benenfalls temperiert werden kann, der Reinigungsvorrichtung 12 zugeführt wird. In der Reinigungsvorrichtung 12 erfolgt ein Tauchbad des umlaufenden Reinigungsgutes und/oder ein Besprühen des Reinigungsgutes mit Flüssigkeit. Die Flüssigkeit wird mittels der Förderpumpe 18 aus der Reinigungsvorrichtung 12 durch die Filtervorrichtung 16 hindurch abgezogen und der Abscheidekammer 4 zugeführt. In der Filtervorrichtung 16 setzt sich vorwiegend anorganischer Schmutz ab, der abgezogen wird. In der Abscheidekammer 4 setzt sich vorwiegend fetthaltiger Schmutz ab, der ebenfalls abgezogen wird.

Der beispielhaft beschriebenen Flüssig-Reinigungsstufe folgt eine Spülung unter gleichen Bedingungen mit reinigungsaktiver Flüssigkeit aus dem Tank 6.

Anschließend erfolgt eine Dampfreinigungsstufe bzw. Dampfspülungsstufe, bei der die Speisepumpe 26 in Betrieb gesetzt wird, so daß die reinigungsaktive Flüssigkeit in der Destilliervorrichtung 30 erhitzt und in Dampf umgewandelt wird. Infolge des azeotropen Charakters der als reinigungsaktive Flüssigkeit verwendeten azeotropen Zubereitung weist dieser Dampf einen vorbestimmten Gehalt an Wasser und der weiteren Komponente bzw. den weiteren Komponenten auf. Bevorzugterweise ist bereits die flüssige azeotrope Zubereitung so aus ihren Komponenten zusammengesetzt, wie dies auch dem Gehalt der entsprechenden Komponenten in der Dampfphase entspricht. Der Dampf gelangt in der Reinigungsvorrichtung 12 in intensiven Kontakt mit dem zu reinigenden Gut, wobei zumindest ein Teil des Dampfes kondensiert. Das Kondensat wird mittels der Förderpumpe 18 nach Durchströmen der Filtervorrichtung 16 der Abscheidekammer zugeführt.

Wenn der Dampf aus der Destilliervorrichtung 30 über den Kondensator 22 und den Kühler 24 in den Vorratstank 6 zurückgeleitet wird, kann dadurch die Flüssigkeit aufbereitet werden.

An die Dampfreinigung bzw. Dampfspülung schließt sich vorteilhafterweise eine Umlufttrocknung oder Vakuumtrocknung an. Dabei wird innerhalb der Reinigungsvorrichtung 12 befindlicher Dampf mittels der Vakuumpumpe 20 abgesaugt, wobei sich in der Reinigungs-



vorrichtung 12 bildendes Kondensat durch die Filtervorrichtung 16 hindurchströmt. Der mit dem Kondensat vermischt Dampf wird nach Durchströmen des Kondensators 22 und des Kühlers 24 als Flüssigkeit dem Vorratstank 2 erneut zugeführt.

Nach Abschluß der Vakuumtrocknung wird die Abscheidungskammer 4 über die Belüftungsleitung 34 belüftet, und das gereinigte Gut kann entnommen werden.

In einer alternativen Ausführungsform, die ebenfalls zu vorteilhaften Ergebnissen führt, werden die zu behandelnden Gegenstände in der Reinigungsvorrichtung 12 mit der als reinigungsaktive Flüssigkeit verwendeten azeotropen Zubereitung besprüht. Dies geschieht in der Weise, daß sich die zu reinigenden Gegenstände mit der Flüssigkeit vollsaugen. Die anschließenden Verfahrensschritte sind im wesentlichen die gleichen, wie sie oben beschrieben wurden.

Die zu behandelnden Gegenstände sind nach der Behandlung in einem deutlich besseren Zustand als nach Behandlung in einem herkömmlichen Verfahren, d.h. unter Verwendung üblicher organischer Lösungsmittel für die Reinigungsschritte unter identischen Bedingungen. Insbesondere wurde überraschend festgestellt, daß nicht nur aller organischer Schmutz einschließlich lipophiler bzw. ölartiger oder fettartiger Substanzen entfernt wird, sondern auch der gesamte anorganische Schmutz, insbesondere anorganische Salze aus Schweiß, Farbpigmente usw.. Die behandelten Gegenstände haben keinen unangenehmen Geruch und zeigen ein hervorragendes Aussehen.

Wie bereits oben ausgeführt, zeigen azeotrope Zubereitungen mit Mischungslücke ein überraschend gutes und herkömmlichen Zubereitungen deutlich überlegenes Reinigungsverhalten.

Im Falle der Verwendung azeotroper Zubereitungen mit Mischungslücke werden im Fall der Behandlung in der flüssigen Phase die zu reinigenden Gegenstände mit einer azeotropen Zubereitung in Kontakt gebracht, die sich in einem Zustand befindet, in dem die Komponenten der azeotropen Zubereitung in getrennten oder zumindest teilweise getrennten Phasen vorlie-

gen. Beispielsweise werden die im Zustand der Phasentrennung vorliegenden flüssigen azeotropen Zubereitungen mit Ultraschall behandelt oder intensiv umgepumpt oder gerührt, so daß sich eine milchige Emulsion der azeotropen Zubereitung bildet. Diese Emulsion löst nicht nur fettartige bzw. ölige Komponenten gut, sondern auch ionische bzw. salzartige Verunreinigungen.

Im Fall der Behandlung der zu reinigenden Gegenstände mit der azeotropen Zubereitung in der Dampfphase wird die azeotrope Zubereitung - wie vorstehend beschrieben - erhitzt, und es wird ein Dampf hergestellt, in dem die Komponenten in den Mengenverhältnissen vorliegen, die durch die charakteristischen Azeotrop-Eigenschaften bestimmt sind. Der Dampf kondensiert zumindest teilweise an den zu reinigenden Gegenständen, und es stellt sich dieselbe milchige Emulsion ein wie in der flüssigen Phase. Auch in diesem Fall wird ein ausgezeichnetes Fett- und Salz-Lösevermögen beobachtet.

Bei Erhöhung der Temperatur der azeotropen Zubereitung bis zum Phasenübergang flüssige Phase/Dampfphase gehen die Komponenten in der dem Azeotrop entsprechenden Mengenverhältnis in die Dampfphase über, und die azeotrope Zubereitung läßt sich problemlos destillativ aufbereiten.

Besonders vorteilhaft ist die letztgenannte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens für die Reinigung von Metallteilen. So lassen sich beispielsweise bei Verwendung von Azeotropen mit Mischungslücke Läpp- und Polierpasten hervorragend von Metallteilen entfernen. Dafür wird beispielsweise eine mit sauren Additiven versetzte azeotrope Zubereitung als reinigungsaktive Flüssigkeit eingesetzt. Die Reinigung erfolgt in der oben beschriebenen Ein-Kammer-Anlage und kann kontinuierlich oder im Batch-Verfahren erfolgen.

Ebenfalls überraschend gut lassen sich von elektronischen Bauteilen SMD-Kleber (SMD = Surface Mount Devices) entfernen, wie sie in der Fertigung von SMD-Teilen bei doppelseitiger Bestückung verwendet werden, damit sich die Komponenten während des Lötvorgangs nicht lösen. Der Kleber wird üblicherweise über Dispenser-Systeme oder Schablonen aufge-

bracht, bevor die Leiterplatten befestigt werden. Gereinigt werden können fehlbedruckte/dispense Leiterplatten bzw. Schablonen. Überraschend lassen sich mit den erfindungsgemäß verwendeten azeotropen Zubereitungen Reinigungsergebnisse erzielen, die diejenigen mit herkömmlichen Lösungsmitteln wie Butylacetat oder Isopropanol deutlich übertreffen. Zudem sind Schutzvorkehrungen (beispielsweise gegen Explosionen bei entsprechend gefährdeten Lösungsmitteln) überflüssig.

In gleicher Weise lassen sich beim Löten überschüssig aufgetragenen Lötpasten in einfacher und umweltfreundlicher Weise von fehlbedruckten Platten und Schablonen mit dem erfindungsgemäßen Verfahren unter Verwendung der genannten azeotropen Zubereitungen entfernen. Ebenfalls möglich ist die Entfernung von Flußmittel-Rückständen nach dem Löten. Die Reinigung erfolgt durch Sprühen, Sprühspülen und Trocknen der zu reinigenden Gegenstände bevorzugt im Tauchverfahren mit Ultraschall (Reinigungsstufe), Spülen mit oder ohne Ultraschall (Spülstufe) und Trocknung. Die Reinigung wird bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 40 bis 60 °C durchgeführt, ist jedoch nicht auf diesen Temperaturbereich beschränkt. Insbesondere bei Behandlung der zu reinigenden Gegenstände in der Reinigungsstufe mit dem Dampf der azeotropen Zubereitung kann die Temperatur deutlich höher, beispielsweise auch über 100 °C liegen.

Besonders bevorzugt werden für Reinigungsverfahren gemäß der Erfindung azeotrope Zubereitungen gemäß der nachfolgenden Tabelle I verwendet. In dieser Tabelle sind auch die bevorzugten Verhältnisse organischer Komponenten (O.K.) : Wasser, die Siedepunkte der jeweiligen azeotropen Zubereitung sowie die Temperaturen angegeben, bei denen zu reinigende Gegenstände mit der jeweiligen azeotropen Zubereitung beispielhaft behandelt werden können. Selbstverständlich ist die Erfindung nicht auf die angegebenen Verhältnisse der Komponenten und Behandlungstemperaturen beschränkt.

Im Falle der Verwendung von Azeotropen mit Mischungslücke werden besonders bevorzugt Drei-Komponenten-Gemische aus Wasser, Dipropylenglykolmono-n-propylether und Aminverbindungen bzw. N-heterocyclischen Verbindungen oder organischen Säuren gemäß der

nachfolgenden Tabelle II verwendet. Eine beispielhafte, nicht jedoch beschränkende Zusammensetzung der Azeotrope ist wie folgt: Wasser (90 Gew.-%), Dipropylenglykolmono-n-propylether (10 - y Gew.-%), y Gew.-% der in Tabelle II angegebenen Verbindungen.

Tabelle I

Azeotrop-Zubereitung		Siedepunkt (°C)	Behandl.- Temp. (°C)
Organ. Komponente (O.K.)	Verhältnis O.K. : Wasser		
No. 1	8.9 : 91.1	99.2	60
No. 2	7.9 : 92.1	99.1	60
No. 3	11 : 89	99 - 101	65
No. 4	10 : 90	100	65
No. 5	20 : 80	98.5	60
No. 6	10.5 : 89.5	102	65
No. 7	4.7 : 95.3	102	65
No. 8	30.9 : 69.1	100	60
No. 9	20 : 80	99.5	60
No. 10	34 : 76	98	60
No. 11	5 : 95	98	65
No. 12	6,5 : 93,5	101	60

Tabelle II

Organische Komponente	y (Gew.-%)	Siedetemperatur (°C)
1-Aminobutanol-2	0,3	101
Monoisopropanolamin	0,8	100
2-Amino-2-methyl- propanol-1	1,3	102
2-Amino-2-methyl- propandiol-1,3	1,5	101
3-(Aminomethyl-) pyridin	0,16	101
Ethanolamin	0,3	104
Aminoacetaldehyd- dimethylacetal	2,4 3,4 4,2	101
4-Aminomorpholin	0,4	101
1-Methylimidazol	0,1	101
1,2-Dimethylimidazol	0,1	100 - 102
1-Vinylimidazol	0,3	101
DABCO	0,03 0,08 0,1	101 - 103
1,5-Diazabicyclo- [4.3.0]non-5-en	0,02	100 - 103
1,8-Diazabicyclo- [5.4.0]undec-7-en	0,02	100 - 103
Essigsäure (80 %ig)	1,5	100 - 101
Hydroxyessigsäure	0,5	100 - 101
Ameisensäure	1,5	100 - 101
Buttersäure	1,2	100 - 101

In Tabelle II findet sich auch der Siedepunkt (°C) der aus Wasser, Dipropylenglykolmono-n-propylether und den angegebenen Verbindungen gebildeten azeotropen Zubereitung.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele erläutert, ohne jedoch auf diese beschränkt zu sein.

### Beispiel 1

Die Trommel der oben beschriebenen Reinigungsvorrichtung 12 wurde mit zu reinigendem Material beschickt. Das aus Textilien bestehende Material wurde im ersten Schritt unter Flüssig-Reinigungsbedingungen mit azeotropen Zubereitungen bei erhöhten Temperaturen behandelt. Die azeotropen Zubereitungen und die jeweiligen Behandlungstemperaturen sind in der obigen Tabelle I angegeben. Das Material wurde unter Bewegen in die warme azeotrope Zubereitung eingetaucht. Die warme azeotrope Zubereitung wurde in einem geschlossenen Kreislauf von der Trommel der Reinigungsvorrichtung 12 über eine Filtervorrichtung 16 geführt und der Abscheidekammer 4 zugeführt. In der Filtervorrichtung 16 setzte sich vorwiegend anorganischer Schmutz (Salze) ab, der abgezogen wurde. In der Abscheidekammer 14 setzte sich vorwiegend fetthaltiger Schmutz ab, der ebenfalls abgezogen wurde.

Dem ersten Behandlungsschritt folgte ein zweiter Behandlungsschritt, der ebenfalls unter Flüssig-Behandlungsbedingungen durchgeführt wurde. Frische azeotrope Zubereitung (Zusammensetzung: siehe Tabelle I; in jedem Lauf hatte die azeotrope Zubereitung des zweiten Behandlungsschritts dieselbe Zusammensetzung wie diejenige des ersten Schritts) wurde der Trommel der Reinigungsvorrichtung 12 bei erhöhter Temperatur zugeführt. Das Material wurde in einem zweiten geschlossenen Kreislauf von der Trommel der Reinigungsvorrichtung 12 über eine Filtervorrichtung 16 der Abscheidekammer 4 zugeführt. Die Abscheidung von anorganischen und organischen Substanzen erfolgte in gleicher Weise wie im ersten Behandlungsschritt.

Dem zweiten Behandlungsschritt folgte ein dritter Behandlungsschritt, bei dem das zu behandelnde Material mit dem Dampf der jeweiligen azeotropen Zubereitung behandelt wurde. Diese hatte die für das jeweilige Azeotrop typische Zusammensetzung (siehe Tabelle I). Die azeotrope Zubereitung wurde nach Passieren der Zufuhrpumpe in eine Destillationsvorrichtung in die Dampfphase überführt. Der Dampf wurde in innigen Kontakt mit dem zu behandelnden Material in der Trommel der Reinigungsvorrichtung 12 gebracht. Zum Zeitpunkt des Kontakts mit dem Material wurde ein Teil des Dampfes kondensiert. Die Flüssigkeit aus dem nach den Kondensation erfolgenden Reinigungsschritt wurde aus der Trommel entfernt und nach Passieren der Filtervorrichtung 16 zum Abtrennen der organischen Substanzen der Abscheidekammer 4 zugeleitet, wo organische Verunreinigungen abgetrennt wurden. Der Dampf, der nicht bereits in der Trommel der Reinigungsvorrichtung 12 kondensiert war, wurde aus der Trommel abgezogen, kondensiert und (nach gegebenenfalls stattfindender Filtration) dem Vorratstanks 2 für die weitere Verwendung zugeführt.

Nach Abziehen des Dampfes der azeotropen Zubereitung wurde die Trommel evakuiert, beispielsweise auf  $10^{-2}$  bar, und der restliche Dampf wurde in derselben Weise wie oben beschrieben abgezogen. Das warme behandelte Material setzte das Wasser und die organische Komponente der azeotropen Zubereitung im Vakuum frei, so daß es nach 10 Minuten der Vakuumbehandlung trocken war.

Das zu behandelnde Material war in viel besserem Zustand als solches Material, das in herkömmlicher Weise behandelt worden war. Sowohl anorganische als auch organische Verschmutzungen waren vollständig entfernt. Das Material hatte keinen unangenehmen Geruch und ein hervorragendes Aussehen. Es konnte mit gutem Ergebnis gebügelt bzw. gepreßt werden.

Der dritte Schritt (Dampfbehandlung) ist nach Flüssigreinigung nicht zwingend erforderlich; es wurden gleich gute Ergebnisse wie vorstehend beschrieben auch ohne die Dampfbehandlung erzielt. Ebenfalls ist es erfindungsgemäß möglich, die Schritte der Behandlung des zu reinigenden Materials mit flüssiger azeotroper Zubereitung durch Schritte der Behandlung

mit dampfförmiger azeotroper Zubereitung ganz oder teilweise zu ersetzen. Auch bei dieser Verfahrensweise wurden gleich gute Reinigungsergebnisse erzielt.

### Beispiel 2

Fehlbedruckte Leiterplatten bzw. Schablonen aus der SMD-Fertigung wurden mit einem Drei-Komponenten-Gemisch aus Wasser, Dipropylenglykolmono-n-propylether bzw. einer Aminverbindung bzw. N-heterocyclischen Verbindung bzw. organischen Säuren behandelt, wie es beispielhaft aus Tabelle II ersichtlich ist. Die Drei-Komponenten-Gemische, die als reinigungsaktive Flüssigkeiten verwendet wurden, bestanden zu 90 Gew.-% aus Wasser, zu (10 - y) Gew.-% aus Dipropylenglykolmono-n-propylether und zu y Gew.-% aus einer der in Tabelle II aufgeführten Verbindungen. Die Reinigung erfolgte im Sprühverfahren.

Die Leiterplatten bzw. Schablonen wurden zur Entfernung von SMD-Kleber bei den in Tabelle II angegebenen Siedetemperaturen mit den flüssigen azeotropen Zubereitungen unter Anwendung von Ultraschall behandelt (Ultraschall ist jedoch nicht zwingend zur Erzielung guter Reinigungsergebnisse erforderlich). Die azeotropen Zubereitungen lagen in Form einer milchigen Emulsion vor, die bei Aufbringen von Ultraschall fast klar wurde. Es erfolgte eine restlose Entfernung der Kleber, ohne daß Schutzvorrichtungen, beispielsweise zum Schutz vor Explosionen, in der Anlage vorgesehen werden mußten.

Die Reinigungsergebnisse waren erheblich besser als bei Anwendung herkömmlicher Lösungsmittel wie Butylacetat oder Isopropanol. Zusätzlich muß bei letzteren aus Arbeitssicherheitsgründen ein Schutz der Anlage gegen Explosionen zwingend vorgesehen werden.



### Patentansprüche

1. Verfahren zum Reinigen von Gegenständen, bei welchem ein durch Erwärmen einer reinigungsaktiven Flüssigkeit hergestellter Dampf mit den zu reinigenden Gegenständen in Berührung gebracht wird, dadurch gekennzeichnet, daß man als reinigungsaktive Flüssigkeit eine azeotrope Zubereitung in Form einer Mischung aus Wasser und wenigstens einer weiteren Komponente mit Molekülen mit hydrophilen und lipophilen Gruppen verwendet, wobei die weitere(n) Komponente(n) und das Wasser beim Phasenübergang flüssige Phase / Dampfphase ein Azeotrop bilden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, umfassend die Schritte, daß man
  - eine azeotrope Zubereitung aus Wasser und wenigstens einer Komponente mit Molekülen mit hydrophilen und lipophilen Gruppen in einem Gewichtsverhältnis (Komponente(n) mit hydrophilen und lipophilen Gruppen) : Wasser von 0,05 bis 99,95 : 99,95 bis 0,05 bildet;
  - die zu reinigenden Gegenstände wenigstens einmal mit der azeotropen Zubereitung in Kontakt bringt und flüssige azeotrope Zubereitung einschließlich damit entfernter Verunreinigungen von den zu reinigenden Gegenständen ablaufen läßt;
  - Reste der azeotropen Zubereitung auf bzw. in den zu reinigenden Gegenständen durch Verdampfen entfernt; und
  - den Dampf der azeotropen Zubereitung kondensiert und die durch Kondensation zurückgewonnene azeotrope Zubereitung für einen erneuten Reinigungsschritt verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, worin man die zu reinigenden Gegenstände wenigstens einmal mit einem Dampf der azeotropen Zubereitung in Kontakt bringt und während der Dauer des Kontakts den Dampf der azeotropen Zubereitung an den zu reinigenden Gegenständen kondensieren läßt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin man als reinigungsaktive Flüssigkeit eine azeotrope Zubereitung in Form einer Mischung aus Wasser und wenigstens einer weiteren Komponente mit Molekülen mit hydrophilen und lipophilen Gruppen verwendet, wobei die weitere(n) Komponente(n) und das Wasser beim Phasenübergang flüssige Phase / Dampfphase ein Azeotrop bilden und das Azeotrop ein Azeotrop mit Mischungslücke bei einer Temperatur zwischen 0 °C und der Temperatur des Phasenübergangs flüssige Phase / Dampfphase bei Normaldruck, bevorzugt ein Azeotrop mit einer Mischungslücke bei einer Temperatur im Bereich von 20 °C und 110 °C bei Normaldruck, ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei neben Wasser als weitere Komponente der reinigungsaktiven Flüssigkeit eine organische Komponente der allgemeinen Formel

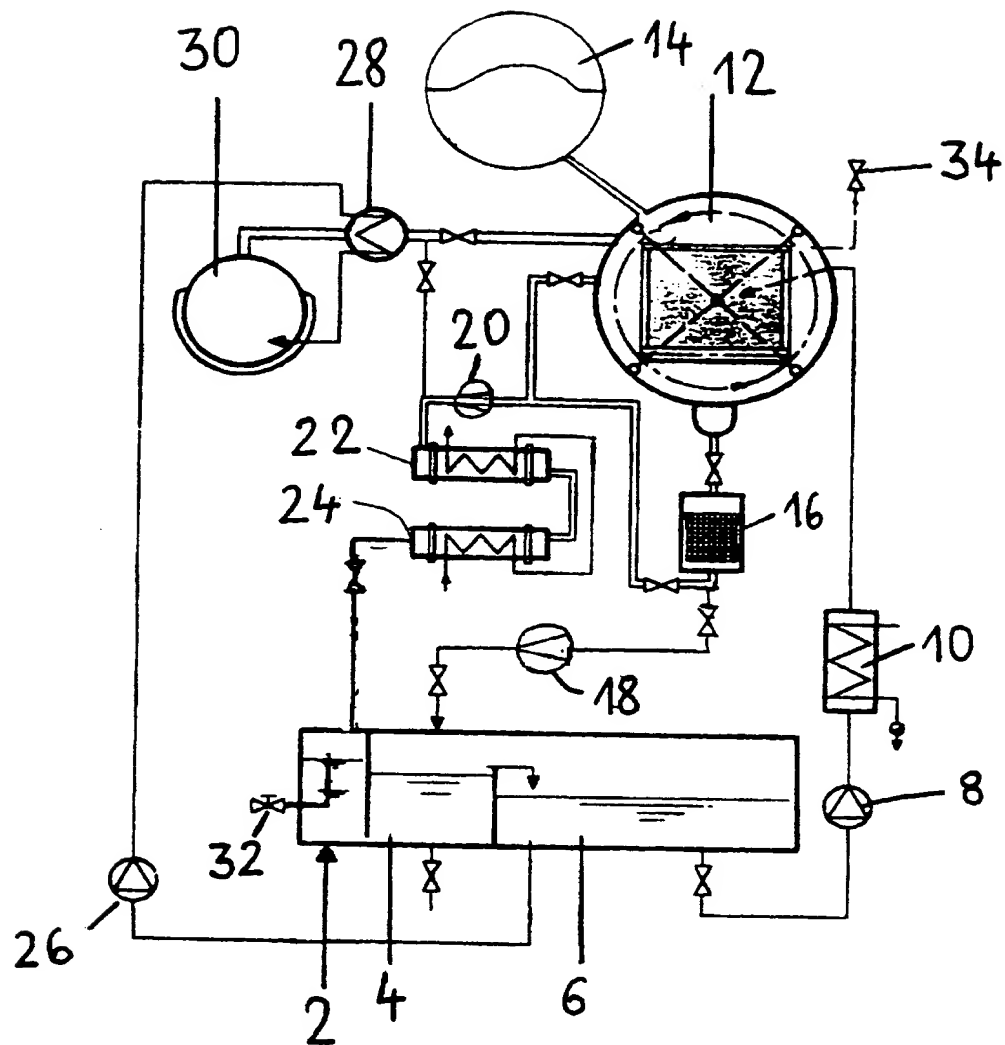


verwendet wird, worin

- $R^1$  und  $R^3$  jeweils unabhängig voneinander stehen für H; geradkettige oder verzweigte gesättigte oder ungesättigte  $C_1$ - bis  $C_{18}$ - Alkylgruppen, in denen eine oder mehrere nicht benachbarte  $-CH_2$ -Gruppen durch  $-O-$  ersetzt sein können; gesättigte oder ungesättigte cyclische  $C_1$ - bis  $C_8$ - Alkylgruppen, in denen eine oder mehrere nicht benachbarte  $-CH_2$ -Gruppen durch  $-O-$  ersetzt sein können; Hydroxy;  $C_1$ - bis  $C_8$ - Alkoxy; Amino, worin ein oder beide Wasserstoff(e) durch  $C_1$ - bis  $C_8$ - Alkylgruppen ersetzt sein können; und
- X steht für  $-O-$ ;  $-C(=O)-$ ;  $-C(=O)-O-$ ;  $-NH-$ ;  $-NR^1-$ ;  $-N(-OH)-$ ; geradkettige oder verzweigte  $-(C_1$ - bis  $C_8-)$ Alkylengruppen, in denen eine oder mehrere nicht benachbarte  $-CH_2$ -Gruppen durch  $-O-$  ersetzt sein können; und n für ganze Zahlen von 1, 2, 3, etc. steht.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin man das Mischungsverhältnis von Wasser und der/den weiteren Komponente(n) in der azeotropen Zubereitung im wesentlichen auf das Verhältnis einstellt, das in dem Dampf zugegen ist, der aus der flüssigen azeotropen Zubereitung bei Erhitzen entsteht.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin man der reinigungsaktiven Flüssigkeit wenigstens einen nicht selbstständig verdampfenden Reinigungsverstärker und/oder wenigstens ein Korrosionsschutz-Additiv zusetzt, bevorzugt wenigstens einen nicht selbstständig verdampfenden Reinigungsverstärker und/oder wenigstens ein Korrosionsschutz-Additiv, das/die mit der azeotropen Zubereitung destilliert/destillieren.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin man als reinigungsaktive Flüssigkeit eine azeotrope Zubereitung aus Wasser und einer organischen Komponente verwendet.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 8, worin man als reinigungsaktive Flüssigkeit eine azeotrope Zubereitung aus Wasser und einer organischen Komponente in relativen Mengen von  $(100 - x)$  Gew.-% :  $x$  Gew.-% verwendet, worin  $x$  im Bereich  $0 < x \leq 35$ , bevorzugt im Bereich  $3 \leq x \leq 25$ , besonders bevorzugt im Bereich  $4 \leq x \leq 15$  liegt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin man als reinigungsaktive Flüssigkeit eine azeotrope Zubereitung aus Wasser und zwei organischen Komponenten verwendet, bevorzugt eine azeotrope Zubereitung aus Wasser, Dipropylenglykolmono-n-propylether und einer weiteren organischen Komponente.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 10, worin man als reinigungsaktive Flüssigkeit eine azeotrope Zubereitung aus Wasser, einem Glykoether, bevorzugt Dipropylenglykolmono-n-propylether, und einer weiteren organischen Komponente in relativen Mengen von  $90$  Gew.-% :  $(10 - y)$  Gew.-% :  $y$  Gew.-% verwendet, worin  $y$  im Bereich  $0 < y \leq 5$ , bevorzugt im Bereich  $0 < y \leq 2$ , liegt.



FIGUR 1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No

PCT/EP 97/01192

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C11D7/50 C11D7/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 475 596 A (UNION CAMP CORP) 18 March 1992 see page 5, column 7, line 13 - line 55; claims 3-17	1-5
X	EP 0 416 763 A (BUSH BOAKE ALLEN LTD) 13 March 1991 see claims	1-5
P,X	WO 96 28535 A (DOW CHEMICAL CO ;KUEMIN MARIUS A M (CH); SCHNEIDER MICHAEL (CH)) 19 September 1996 see claims 1-8	1-5,9-11
A	GB 2 265 631 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 6 October 1993 see claims	1-5,10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 July 1997

Date of mailing of the international search report

22.07.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Grittern, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat    Application No  
PCT/EP 97/01192

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9626 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 96-255159 XP002035006 &amp; JP 08 104 764 A (SANKEI GIKEN KOGYO KK) , 23 April 1996 see abstract</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 095, no. 007, 31 August 1995 &amp; JP 07 096257 A (SANKEI GIKEN KOGYO KK), 11 April 1995, see abstract</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/01192

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0475596 A	18-03-92	DE 69113941 D DE 69113941 T ES 2077807 T	23-11-95 11-04-96 01-12-95
EP 0416763 A	13-03-91	JP 3178305 A	02-08-91
WO 9628535 A	19-09-96	AU 4998896 A	02-10-96
GB 2265631 A	06-10-93	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 97/01192

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C11D7/50 C11D7/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 475 596 A (UNION CAMP CORP) 18.März 1992 siehe Seite 5, Spalte 7, Zeile 13 - Zeile 55; Ansprüche 3-17 ---	1-5
X	EP 0 416 763 A (BUSH BOAKE ALLEN LTD) 13.März 1991 siehe Ansprüche ---	1-5
P,X	WO 96 28535 A (DOW CHEMICAL CO ;KUEMIN MARIUS A M (CH); SCHNEIDER MICHAEL (CH)) 19.September 1996 siehe Ansprüche 1-8 ---	1-5,9-11
A	GB 2 265 631 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 6.Oktober 1993 siehe Ansprüche ---	1-5,10
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \* A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \* E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \* L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \* O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \* P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\* T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\* X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\* Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\* &\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10.Juli 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22.07.97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Grittern, A



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. s. Aktenzeichen

PCT/EP 97/01192

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 9626  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class A17, AN 96-255159  XP002035006  &amp; JP 08 104 764 A (SANKEI GIKEN KOGYO KK)  , 23.April 1996  siehe Zusammenfassung</p>	1
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN  vol. 095, no. 007, 31.August 1995  &amp; JP 07 096257 A (SANKEI GIKEN KOGYO KK),  11.April 1995,  siehe Zusammenfassung</p>	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat es Aktenzeichen

PCT/EP 97/01192

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0475596 A	18-03-92	DE 69113941 D DE 69113941 T ES 2077807 T	23-11-95 11-04-96 01-12-95
EP 0416763 A	13-03-91	JP 3178305 A	02-08-91
WO 9628535 A	19-09-96	AU 4998896 A	02-10-96
GB 2265631 A	06-10-93	KEINE	

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)